

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-210299

⑤ Int. Cl.⁴
C 25 D 15/02識別記号 庁内整理番号
G-8722-4K

③ 公開 昭和63年(1988)8月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 耐食性及び耐パウダリング性に優れた分散複合めつき鋼板

⑰ 特 願 昭62-42800

⑱ 出 願 昭62(1987)2月27日

⑲ 発 明 者 小 田 島 壽 男 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

⑲ 発 明 者 平 野 吉 彦 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

⑲ 発 明 者 菊 池 郁 夫 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

⑰ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑰ 代 理 人 弁理士 吉 島 寧

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性及び耐パウダリング性に優れた分散複合めつき鋼板

2. 特許請求の範囲

鋼板表面に分散体として粒径が1~12 μ mの SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 の1種または2種以上の微粉末あるいはコロイド(ゾル)を0.05~5重量%含有しためつき層を有することを特徴とする耐食性及び耐パウダリング性に優れた分散複合めつき鋼板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はめつき鋼板のめつき層の耐食性を大幅に向上させた鋼板に関するものである。

ここでいうめつき鋼板とは鋼板上に亜鉛、スズ、銅、クロム、ニッケルを単独めつきするかあるいはこれらの2種以上の金属を含有させた合金めつき鋼板であり、これらの電気めつき鋼板をさす。

(従来の技術)

これまでに電気亜鉛めつき鋼板や溶融めつき鋼板あるいは各種合金めつき鋼板が製造され、家電、自動車、建材などに広く使用されてきている。

こうした中で、近年、特に耐食性に優れた表面処理材に対する要求がますます強くなり、このような鋼板の需要は今後ますます増加する傾向にある。

例えば家電業界では省工程、省コストの観点から塗装を省略できる裸使用の可能な優れた耐食性を有する鋼板に対する要求がある。また、自動車業界でも最近の環境の変化、例えば北米、北欧での冬の道路の凍結防止のためにまく岩塩による腐食、また、工業地帯での SO_2 ガスの発生による酸性雨による腐食など車体は激しい腐食環境にさらされ安全上の観点から優れた耐食性を有する表面処理鋼板が強く要求されている。

これら問題点を解決するため種々の検討がなされ、多くの製品が開発されてきた。

これまで鋼板の耐食性を向上するために亜鉛め

つきが行なわれてきた。亜鉛めつき鋼板は亜鉛の犠牲防食作用によつて鋼板の腐食を防止するものであり、耐食性を得ようとすれば亜鉛付着量を増加しなければならない。このため必要亜鉛量のコストアップ、あるいは加工性、溶接性、生産性の低下等いくつかの問題点がある。また、一般的に亜鉛めつき鋼板の塗料密着性は悪い。

このような亜鉛めつき鋼板の特に耐食性を改善する方法として各種合金めつき鋼板が開発されてきた。これら合金めつき鋼板として例えば Zn-Ni 系、Zn-Ni-Co 系、Zn-Ni-Cr 系、Zn-Fe 系、Zn-Co 系、Zn-Mn 系等をあげることができる。これら合金めつきにより、通常の亜鉛めつき鋼板に比べ裸の耐食性は約 3～5 倍向上することが認められる。しかし、それでも長期間屋外に放置したり、水や塩水を噴霧すると白錆や赤錆が発生しやすいことが問題である。

耐食性を改善するためにめつきした後にクロメート処理を施す方法もあり、かなり有効ではあるが、高温多湿化や塩分含有雰囲気下では約 100

- 3 -

プレス加工など加工後は耐食性が低下するなどの問題点がある。

以上述べたように各種条件下で優れた耐食性を有する表面処理鋼板は未だしの感がある。

これに対し、本発明は各種加工後においても超高耐食性を有するめつき鋼板に関するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は各種めつき鋼板のめつき層の中に粒径が $1 \sim 12 \mu\text{m}$ の SiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MgO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 の粉末あるいはコロイド(ゾル)の 1 種あるいは 2 種以上を 0.05～5 重量%を分散含有せしめることにより、分散複合めつき鋼板の耐食性及び耐パウダリング性を著しく向上せしめたものである。

本発明の優れた特性はめつき層に分散する酸化物粉末あるいはコロイド(ゾル)の粒径と添加量に左右され、特性の粒径以下の微粒の酸化物及びコロイド(ゾル)を使用し、かつ、添加量を限定してはじめて得られる。

本発明者等は詳細に検討した結果、酸化物粉末

- 5 -

～150 時間で白錆が発生する。

さらに耐食性を改善するため亜鉛系めつき鋼板のクロメート材に特殊樹脂を塗布したいいわゆる簡易プレコート鋼板が開発され一部市販されている。これらは鋼板上に特殊樹脂を $0.3 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 塗布することからなり、これによつて特に裸耐食性はかなり改善される。しかし、これら表面処理鋼板も製造上工程増え、また、有機皮膜であるがゆえに溶接しにくいなどいくつかの問題がある。

一方、これらとは別にめつき浴中に各種コロイドや酸化物あるいは金属粉等を分散させ、めつき時これらを共析させることにより耐食性を改善するところみがなされてきた。例えば特公昭 56-49999、特公昭 60-38480、特公昭 43-405、特開昭 50-114350、特開昭 53-1645 などをあげることができる。これらによつて特に裸平板耐食性はかなり改善される。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、これらにおいても過酷な腐食環境下では耐食性はかならずしも十分とは言えず、また、

- 4 -

及びコロイド(ゾル)に次の条件がなければならないことをみいだした。

酸化物粉末及びコロイド(ゾル)の粒径： $1 \mu\text{m}$ ～ $12 \mu\text{m}$

酸化物粉末及びコロイド(ゾル)の分散量：めつき層の中に 0.05～5%

上記条件を満足するめつき層を形成すると、きわめて優れた耐食性を有する分散複合めつき鋼板を製造できることを確認した。

第 1 図は Zn-Ni 系合金めつきのめつき量を 20 g/m^2 とし、かつ、めつき層に分散させたコロイダルシリカ(SiO_2)の割合を 2%と固定し、コロイダルシリカの粒度をかえてプレス加工後の耐食性がどのように変化するかを示したものである。

第 2 図は Zn-Ni 系合金めつきのめつき量を 20 g/m^2 とし、かつ、めつき層に $5 \sim 7 \mu\text{m}$ の粒度のコロイダルシリカを分散させ、分散量を加えた場合、プレス加工後の耐食性がどのように変化するかを示したものである。

ここで耐食性は JIS-Z-2371 規格に準拠した

- 6 -

塩水噴霧試験により（食塩水濃度 5 %、槽内温度 35℃、噴霧圧力 20 Psi）1000 時間後の発錆状況を調査し◎、○、△、×、×× の 5 段階で評価したものであり、◎が最良である。

◎：赤錆発生 0 %
○： 〃 0 ~ 1 %
△： 〃 1 ~ 10 %
×： 〃 10 ~ 50 %
××： 〃 50 % 以上

第 1 図から明らかなようにコロイダルシリカの粒度によつて耐食性は変化し、粒度が 1 mμ ~ 12 mμ で優れた耐食性を示し、1 mμ 以下あるいは 12 mμ 以上になると耐食性は低下する傾向を示す。1 mμ 以下では粒度が小さくなりすぎ Zn^{++} 、 Ni^{++} イオンの溶出を押える効果が低下するものと思われる。また、12 mμ 以上になると形成されためつき層は硬くなり、かつ、粒径が大きくなることによりめつき層がもろくなることによりプレス加工時めつき層がわれやすくなり、従つて耐食性は低下する。

- 7 -

示す。図から明らかなようにめつき層にコロイダルシリカが均一に分散している場合にはきわめて優れた耐食性を示すのに対し、コロイダルシリカがめつき層の表面に濃縮している場合には加工後の耐食性はかなり劣る。

第 6 図に両者の塗料密着性の結果を示す。図から明らかなようにめつき層にコロイダルシリカが均一に分散している場合にはきわめて優れた塗料密着性を示すのに対し、コロイダルシリカがめつき層の表面に濃縮している場合には塗料密着性はかなり劣る。

塗料密着性はメラミン系（焼付条件 280℃ × 60 秒）の焼付塗料を使用し、塗料密着評価法は JIS-5400 により描画、ゴパン目エリクセン、衝撃、2T 折り曲げの各試験を行ない、これらの総合評価によつて判定した。評価は◎、○、△、×、×× の 5 段階で行ない◎が最良である。

◎：塗膜剥離面積 0 %
○： 〃 0 ~ 1 %
△： 〃 1 ~ 10 %

- 9 -

第 2 図から明らかなようにコロイダルシリカの分散量によつて耐食性は変化し、コロイダルシリカのめつき層中での分散量が 0.05 ~ 5 % できわめて優れた耐食性を示し、0.05 % 以下あるいは 5 % 以上になると耐食性は低下する傾向を示す。0.05 % 以下では Zn^{++} 、 Ni^{++} イオンの溶出を押える効果が低下するものと思われる。また、5 % 以上になると形成されためつき層は硬くなり、かつ、もろくなるためプレス加工時めつき層がわれ、従つて耐食性は低下する。

次に第 3 図に Zn-Ni 系合金めつきのめつき層に 4 ~ 5 mμ の粒径のコロイダルシリカ (SiO_2) を 2 % になるように一様に分散させた場合の ODS による深さ方向の元素の分布状態を示す。

第 4 図に同じく Zn-Ni 系合金めつきのめつき層の表層に 4 ~ 5 mμ の粒径のコロイダルシリカをめつき層に対し 2 % になるように濃縮層を形成した場合の ODS による深さ方向の元素の分布状態を示す。

第 5 図に両者のプレス加工後の耐食性の結果を

- 8 -

×：塗膜剥離面積 10 ~ 50 %

××： 〃 50 % 以上

上記結果はコロイド（ゾル）としてコロイダルシリカ (SiO_2) を用いた結果を示したが、コロイダルシリカのかわりに Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MgO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 のコロイド（ゾル）を用いてもまったく同様の結果が得られる。また、上記コロイド（ゾル）の 2 種以上を含有せしめても同様の結果が得られる。

また、上記結果は分散体としてコロイド（ゾル）を用いた結果を示したが、分散体として粒径が同じ 1 ~ 12 mμ の SiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MgO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 の酸化物の超微粉を用いてもまったく同様の結果が得られ、また、これら酸化物の 2 種以上を含有せしめてもほぼ同様の結果が得られる。

また、上記結果は Zn-Ni 系合金めつきについて説明したが、Zn-Ni-Cr 系、Zn-Fe 系、Zn-Ni-Co 系、Zn-Cr 系、Zn-Co 系、Zn 系、Sn-Ni 系、Sn-Zn 系、Sn-Cu 系、Sn 系、Ni 系等いずれの

- 10 -

電気めつき鋼板においても同様の結果が得られた。

以上の結果から本発明では分散体として粒径が $1 \sim 1.2 \text{ m}\mu$ の SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 のコロイド (ゾル) あるいは酸化物の微粉末をめつき層中に $0.05 \sim 5$ 多になるように分散させたことを特徴とするめつき鋼板である。

(実施例)

以下実施例についてのべる。

実施例 1

Zn-Ni系合金めつき浴にコロイダルシリカ(SiO_2)を混合し、電解処理してめつき層中に $4 \sim 6 \text{ m}\mu$ のコロイダルシリカが 1 多分散しためつき目付量が 20 g/m^2 の Zn-Ni- SiO_2 系分散複合めつき鋼板 ($\text{Ni} = 1.2$ 多, $\text{SiO}_2 = 1.0$ 多) を製造した。

実施例 2

Zn-Ni-Co系合金めつき浴に Cr_2O_3 ゾルを混合し、電解処理してめつき層中に $8 \sim 12 \text{ m}\mu$ の Cr_2O_3 ゾルが 4 多分散しためつき目付量が 20 g/m^2 の Zn-Ni-Co- Cr_2O_3 系分散複合めつき鋼板 (

$\text{Ni} = 1.0.5$ 多, $\text{Co} = 0.5$ 多, $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 4.0$ 多) を製造した。

実施例 3

Zn-Fe系合金めつき浴に ZrO_2 ゾルを混合し、電解処理してめつき層中に $2 \sim 4 \text{ m}\mu$ の ZrO_2 が 0.5 多分散しためつき目付量が 20 g/m^2 の Zn-Fe- ZrO_2 系分散複合めつき鋼板 ($\text{Fe} = 8.5$ 多, $\text{ZrO}_2 = 0.5$ 多) を製造した。

実施例 4

Zn-Ni-Cr系合金めつき浴に SnO_2 ゾルを混合し、電解処理してめつき層中に $4 \sim 6 \text{ m}\mu$ の SnO_2 が 1.5 多分散しためつき目付量が 20 g/m^2 の Zn-Ni-Cr- SnO_2 系分散複合めつき鋼板 ($\text{Ni} = 1.0.5$ 多, $\text{Cr} = 1.0$ 多, $\text{SnO}_2 = 1.5$ 多) を製造した。

実施例 5

Sn系めつき浴に Al_2O_3 ゾルを混合し、電解処理してめつき層中に $1 \sim 2 \text{ m}\mu$ の Al_2O_3 が 2.5 多分散しためつき目付量が 3 g/m^2 の Sn- Al_2O_3 系分散複合めつき鋼板 ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5$ 多) を製造した。

比較例 1

- 11 -

めつき付着量が 20 g/m^2 の Zn-Ni 系合金めつき鋼板 ($\text{Ni} = 1.2$ 多) を用いた。

比較例 2

めつき付着量が 20 g/m^2 の Zn-Ni 系合金めつき鋼板 ($\text{Ni} = 1.2$ 多) の表面にめつき層に対し 4 多となるように $4 \sim 6 \text{ m}\mu$ のコロイダルシリカが濃縮した状態で存在する Zn-Ni- SiO_2 系複合めつき鋼板を用いた。

比較例 3

めつき付着量が 20 g/m^2 の Sn系めつき鋼板を用いた。

実施例 1, 2, 3, 4, 5 ならびに比較例 1, 2, 3 で得られた表面処理鋼板について各試験を行なった結果を第 1 表に示す。

各種試験条件は次の通りである。

(a) 耐食性

上記表面処理鋼板をプレス加工し、JIS-Z-2321 に準拠した塩水噴霧試験により 1000 h 後の発錆発生率(%)を求めた。

(b) 塗料密着性

- 13 -

- 12 -

第1表

試験項目	実施例及び比較例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
耐食性・SST1000h発錆発生率(%)	○	○	○	○	○	100	100	100	100	100
塗料密着性	◎	◎	◎	◎	◎	○	××	△		
パウダリング性	◎	◎	◎	◎	◎	○	××	○		

塗料及び評価方法は次の通りである。

塗料密着性はメラミン系（焼付条件 $280^{\circ}\text{C} \times 60$ 秒）の焼付塗料を使用し、塗料密着評価は JIS-5400 により描画、ゴバン目エリクセン、衝撃、2T 折り曲げの試験を行ない、これらの総合評価によつて判定した。評価は◎、○、△、×、×× の 5 段階で行ない◎が最良である。

(c) めつき層のパウダリング性

ゼロ T 曲げ試験後テープ剝離して判定した。評価方法は(b)に準じて実施した。

(発明の効果)

従来、加工後の耐食性を十分満足する分散複合めつき鋼板は存在しなかつた。これに対し、本発明は分散体として粒径が $1 \sim 12 \mu\text{m}$ の SiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MgO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 の微粉末あるいはコロイド（ゾル）の 1 種あるいは 2 種以上をめつき層中に 0.05 ～ 5 重になるように分散させることにより加工後（例えばプレス加工、その他）においてもきわめて優れた耐食性を確保できる分散複合めつき鋼板が

- 15 -

の表層に $4 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒径のコロイダルシリカをめつき層に対し 2 重になるように濃縮層を形成した場合の ODS による深さ方向の元素の分布状態を示す。

第 5 図は Zn-Ni 系合金めつきのめつき層に $4 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒径のコロイダルシリカを 2 重になるように一様に分散させた場合とめつき層の表層に濃縮させた場合の両者のプレス加工後の耐食性の結果を示す。

第 6 図は同じく両者の塗料密着性の結果を示す。

得られる。また、形成された分散複合めつき層は塗料密着性、耐パウダリング性にも優れ、本発明を適用することによりその経済的効果はきわめて大なるものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は Zn-Ni 系合金めつきのめつき量を $20 \text{ g}/\text{m}^2$ とし、かつ、めつき層に分散させたコロイダルシリカ（ SiO_2 ）の割合を 2 重と固定し、コロイダルシリカの粒度をかえてプレス加工後の耐食性がどのように変化するかを示したものである。

第 2 図は Zn-Ni 系合金めつきのめつき量を $20 \text{ g}/\text{m}^2$ とし、かつ、めつき層に $5 \sim 7 \mu\text{m}$ の粒径のコロイダルシリカを分散させ、分散量をかえた場合、プレス加工後の耐食性がどのように変化するかを示したものである。

第 3 図は Zn-Ni 系合金めつきのめつき層に $4 \sim 5 \mu\text{m}$ の粒径のコロイダルシリカ（ SiO_2 ）を 2 重になるように一様に分散させた場合の ODS による深さ方向の元素の分布状態を示す。

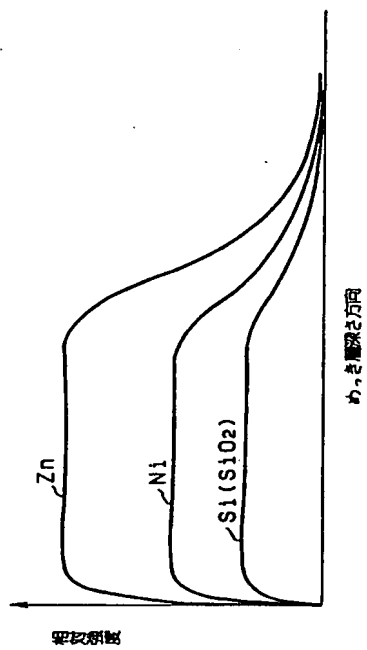
第 4 図に同じく Zn-Ni 系合金めつきのめつき層

- 16 -

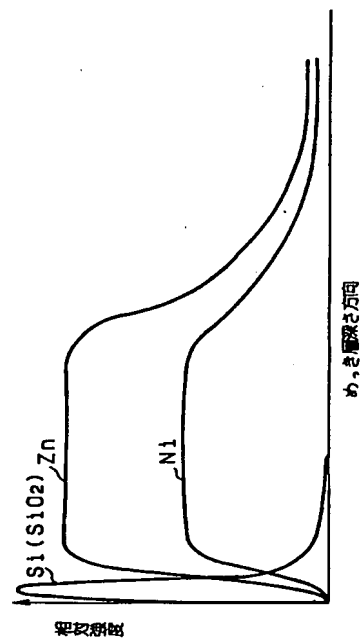
代理人 弁理士 吉 島 寧



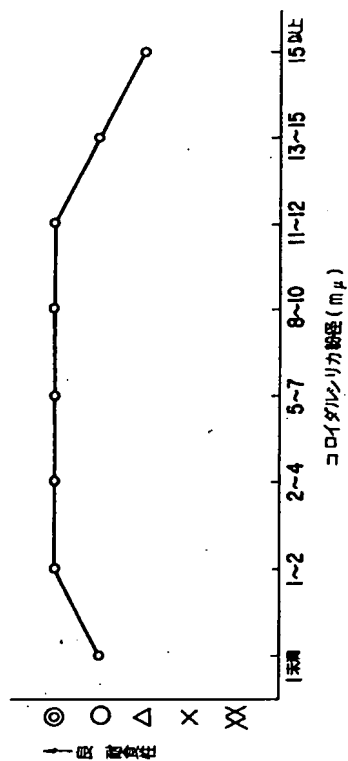
第 3 図



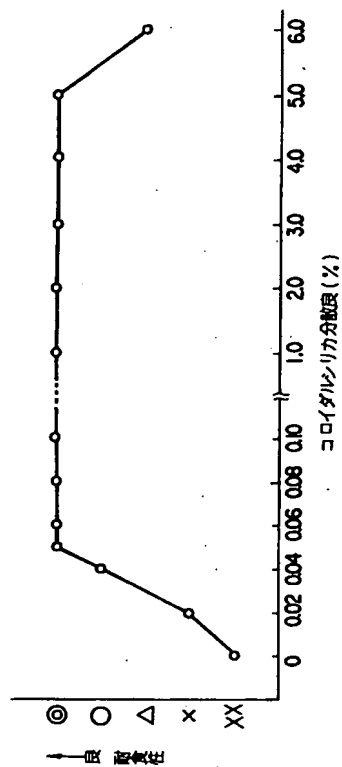
第 4 図



第 1 図



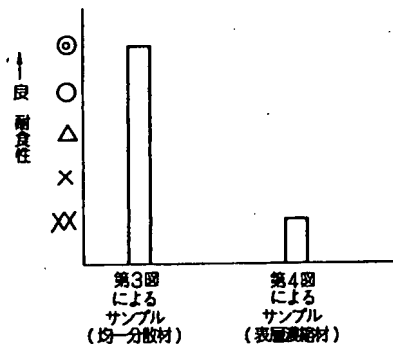
第 2 図



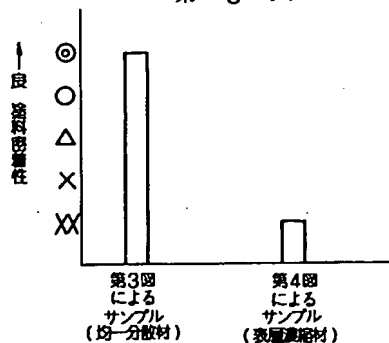
手続補正書

昭和62年5月27日

第 5 図



第 6 図



- (1) 特許請求の範囲を下記のように補正する。
「鋼板表面に分散体として粒径が1～12mμの
SiO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgO, ZrO₂, SnO₂, TiO₂の
1種または2種以上の微粉末あるいはコロイド
(ゾル)を0.05～5重量%含有しためつき層
を有することを特徴とする耐食性及び耐パウダリ
ング性に優れた分散複合めつき鋼板」
- (2) 明細書第5頁10行において、
「Al₂O₃」は削除する。
- (3) 明細書第10頁6行、13行において、
「Al₂O₃」は削除する。
- (4) 明細書第11頁4行において、
「Al₂O₃」は削除する。
- (5) 明細書第12頁15～19行において、
「実施例5………を製造した。」の5行の全部
を削除する。
- (6) 明細書第14頁第1表において、
「実施例5及びその下の枠内の記載事項」は全て
削除する。
- (7) 明細書第15頁16行において、

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和62年 特許願 第42800号

2. 発明の名称

耐食性及び耐パウダリング性に優れた分散複合めつき鋼板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町2-6-3

名称 (665) 新日本製鐵株式会社

代表者 武田 豊

4. 代理人

〒105 丸 (503) 4877

住所 東京都港区西新橋1-12-1 第1森ビル8階

吉島 特許事務所

氏名 弁理士 (6496) 吉島 寧

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲、発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙の通り

「Al₂O₃」は削除する。